

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

42 公開特許公報 (A)

昭58—21883

50 Int. Cl.³
H 01 L 41/22

識別記号

庁内整理番号
7131-5F

43 公開 昭和58年(1983)2月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

54 複合圧電材料の製造方法

20 特 願 昭56-120752

22 出 願 昭56(1981)8月3日

27 発 明 者 竹内裕之
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内

27 発 明 者 中谷千歳

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地株式会社日立製作所中央研究
所内27 出 願 人 株式会社日立メデイコ
東京都千代田区内神田一丁目1
番14号

27 代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 複合圧電材料の製造方法

特許請求の範囲

1. 基板上に接着されたあらかじめ分極処理されている圧電体薄板を切断して多数の溝を形成する工程と、該溝内に有機物を充填する工程と、これを上記基板から剝離する工程からなることを特徴とする複合圧電材料の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、圧電体と有機物を複合させた圧電材料の製造法に関するものである。圧電体を超音波変換器、特に人体を対象とした医用超音波変換器に应用する場合、電気と超音波の変換効率すなわち電気機械結合係数が大きいのみならず、軟くて音響インピーダンスの小さい材料が望ましい。しかし、PZTセラミックスなど電気機械結合係数の大きい無機材料は硬くて音響インピーダンスが高く、人体とのマッチングが悪い。また、有機物のように軟いものは、圧電性がないか、あるいはあつても電気機械結合係数が小さいという欠点がある。

このように両者の条件を満足する材料は現在のところ存在しない。そこで、PZTのような無機材料と有機材料を複合させ、それぞれの特長を同時にもつ複合材料を作ろうという試みが盛んに行なわれるようになってきた。その先駆的な試みは米国のニューハムによつてなされ、例えばマテリアル・リサーチ・ブリテン誌13巻525～536頁にその有用性が記述されている。その中で、第1図に示したような複合化が効果的であると述べられている。すなわち、有機物11の中に多数の柱状PZT12が2次的に埋め込まれている構造にすると、電気機械結合係数がPZTのそれと比較してそれほど低下することなく、圧電電圧定数を大きくすることができる。ここで圧電電圧定数とは、超音波を受けたときに現われる電圧の大きさを規定する材料定数で、これが大きいほど受波感度が高い。また、複合された材料はコンプライアンスが高くなる。これら、圧電電圧定数とコンプライアンスはPZTと有機物の体積化によつて制御することができる。

これを実現するために、ニューハムらはファイバ状のPZTセラミックスを焼結し、これを多数本規則正しく束ねて、溶かした有機物の中に浸した後これを固化する方法を用いている。しかしこの方法は、

- (1) 細いPZTファイバの作製が困難である、
 - (2) 複合化してから分極処理が必要であるが、一様に高電圧を印加するのが難しい、
 - (3) 薄板加工が困難で、高周波用変換器を得にくい、
- などの欠点がある。

そこで、本発明の目的は、これらの欠点を解消し、簡単な複合圧電材料の製造方法、特に高周波変換器用に適した複合圧電材料の製造方法を提供することにある。

本発明の製造方法は、まず、例えば厚み方向に分極処理を施してあるPZTセラミックス板を溶解可能な接着材で平坦な面を有する基板上に接着した後、セラミックス板にセラミックス板を完全に分離する多数の溝を形成する。次に、溝の中に

(3)

PZTを切断して溝24を形成した。なお、本実施例では、長さ方向のピッチと幅方向のピッチを等しくしたが、異ならしめてもよいことは勿論である。上述の工程により、2次元的に規則正しく配列された210 μ m角、高さ400 μ mの多数のPZTセラミックス角柱25が得られたことになる。次にポリウレタンを角柱25の間の溝24の中に充填し固化させた後、エレクトロンワックス22を溶かしてPZTの板をフエライト基板23から剝離した。これにより、第2C図のような、PZT25とポリウレタン26の体積率が約1:1で、10mm角板厚が400 μ mの複合材料30が得られた。この複合材料30は変形が自由で任意の形にすることができる。電極として、両面にクロムと金を蒸着した複合材料30の電気機械結合係数 k_t 、圧電定数 d_{31} および誘電率 ϵ_{33}^T などを測定した。この得られた結果を複合材料を製造するのに用いたPZTの特性とともに表1に示す。

PZTと比較すると、誘電率 ϵ_{33}^T が約半分になり、電気機械結合係数 k_t が約1.5倍の大きさになつて

(5)

有機物を充填固化した後、接着材を溶解しこれを基板から剝離するというもので、容易に薄板状の複合材料を得ることができる。しかも、圧電セラミックスと有機物の体積比や組織の細かさは、溝を入れる刃の厚さや切断ピッチを逃ぶことにより自由に変わることができる。さらに、セラミックスはすでに分極処理されているので複合材料形成後に分極処理をする必要がない。得られる複合材料は充分フレキシブルで任意の形に変形されて用いることかできる。

以下本発明を実施例によつて詳しく説明する。第2図は本発明の一実施例を説明するための図である。

実施例1

第2A図のように厚み方向に分極処理を施した長さ L が10mm、幅 W が10mm、厚さ t が400 μ mのPZTセラミックス板21をフエライト基板23上にエレクトロンワックス22を用いて接着し、厚さ90 μ mのダイヤモンド刃を用い300 μ mピッチ P で第2B図のように網の目状に

(4)

いる。また圧電定数 d_{31} は極とんど変化していない。したがって、交波感度の尺度である $g_{31}=d_{31}/\epsilon_{33}^T$ で表わされる圧電電圧定数は、PZTに比較して約2倍になる。さらに周波数定数すなわち音波の速度 v があまり変化しないことから、密度 ρ と v の積で表わされる音響インピーダンスは密度の減少分だけ小さくなる。

実施例2

厚み方向に分極処理を施した10mm角、400 μ m厚のPZTセラミックス板をフエライト基板上にエレクトロンワックスを用いて接着し、厚150 μ mのダイヤモンド刃を用い300 μ mピッチで網の目状にPZTを切断した。この工程により規則正しくならんだ150 μ m角、高さ400 μ mの多数のPZTセラミックス角柱が得られたことになる。次にシリコンゴムを角柱の間の溝に充填し固化させた後、エレクトロンワックスを溶かしてPZTの板を剝離した。その結果得られた、PZTとシリコンゴムの体積比が1:4で板厚が400 μ mの複合材料は実施例1の場合に比較して

(6)

さらにフレキシブルであつた。電極として、複合材料の両面にクロムと金を蒸着後、実施例1の場合と同様に材料定数を測定した。その結果を表1に同時に示す。誘電率は約1/4になつてゐるが、圧電定数 d_{31} はわずかに小さくなつてゐるだけなので約3倍圧電圧定数が大きくなる。

表1 実施例の複合圧電材料の特性

特 性	P Z T	複合材料1	複合材料2
誘電率 ϵ_r	2000	900	530
電気機械結合係数 k_t	50%	73%	65%
圧電定数 d_{31}	$360 \times 10^{-12} \text{ m/V}$	$340 \times 10^{-12} \text{ m/V}$	$290 \times 10^{-12} \text{ m/V}$
周波数定数 N_t	1.92	1.400	1.200

以上説明したように、本発明の製造方法を用いると、高周波超音波技術に適した薄板状の複合圧電材料が得られる。この薄板状の複合材料は、任意の形に変形できるほどフレキシブルで、受波感度の目安となる圧電圧定数がPZT系セラミックスより数倍大きい。

PZTセラミックス板などの圧電体薄板21を

(7)

る。この接着剤42は切断時に圧電材料41が切断用基板43からはがれないだけの接着力を有するものでなければならない。なお、第4図ではまず、切断溝が切断用台43に形成される場合について述べる。次に第4C図のように有機物44を充填した圧電材料41を基板45に接着剤46で接着する。この時、基板45は引張り機(図示せず)に固定するための台で、接着剤46は接着剤42より接着強度が強くなければならない。次に引張り機にて引きはがすと第4D図のようになる。すなわち接着剤42は接着剤46より接着力が弱いので、接着剤42の部分で破損する。第4D図の状態の材料を第4E図のように溶剤47にひたし、接着剤46を取り去ると、第4F図のような複合材料48が得られる。これらの材料に要求される性質は次のようになる。接着剤42はダイヤモンドカッターに目づまりを起こさず、切断に耐えるだけの接着力を有し、かつ接着剤46より接着力が小さくなければならない。有機物44はポリウレタンやシリコンゴム等のように接着力が小

(9)

第0053 2153 (3)

マトリックス状に切断する際、切断ピンAPが小さくなるにつれ、圧電体薄板21の固定が困難となり、切断した圧電体角柱25が基板23から外れてしまうことがある。これを解決するには圧電体薄板21を基板23に接着する際、強力な接着剤を用いることが考えられるが、今度は複合材料を基板からの剝離が困難となる場合がある。また、圧電体薄板21を切断する際に、第3図に示すように基板23までにも溝24が形成されてしまうことがあり、これがため有機物26を充填した時有機物26により基板23に接着され、剝離が困難となる場合もある。

かかる問題点をも解決した製造方法を以下に述

第4A図～第4F図

明するための図である。第4A図に示すように、接着剤42を塗布した圧電体薄板41を接着剤42で切断用基板43に接着し、第4B図のようにダイヤモンドカッターなどでマトリックス状に圧電体41を切断し、次に有機物44を充填硬化させ

(8)

さく、溶剤47に対してはほとんど影響を受けない材料であることが必要である。接着剤46は接着剤42、有機物44より接着力が強く、溶剤47に溶けることが必要である。本実施例では、接着剤42として、エポキシ系接着剤(商品名「エコボンド45クリア」)を、接着剤46としてエポキシ系接着剤(商品名「エコボンド45LV」)を、溶剤47としてトリクロロエチレンを使用した。なお、第4B図の状態では接着剤42に溶剤を作用させてようとしても、有機物44によつて接着剤42が囲まれているため、接着剤42に溶剤を直接作用させることができないのである。しかし、第2B図のように切断用台23に溝24を形成せずに切断できれば、接着剤22に溶剤を作用させ複合材料30を作ることができることは勿論である。この時、有機物26は使用する溶剤に影響を受けない材料であることが必要である。第4C図から第4D図の状態にするのに、引張り力、切断力のいずれを伴つても良い。また、台45は第4C図に示すような直方体であ

(10)

る必要はない。本実施例は、所定の性質を有する接着剤を使い、引張り機にて引きはがす工程と、溶剤によつてはがすという工程とを含むことを特徴とする。次に本発明の別の実施例を説明する。本実施例では、圧電材料を切断用台に貼付ける時、熱を加えると軟くなる接着剤（例えばエレクトロンワックス）を用いることを特徴とする。本実施例では、第2B図のように切断用台に溝を作らないように切断することが望ましい。そして有機物を切断溝に充填し、硬化させた後、加熱して前記の熱軟化性接着剤を溶かし複合材料をはがすのである。また、第4B図のように切断用台に溝ができた時は、有機物を充填硬化させた後、切断台からはがすのに上述の方法のように引張り機を使つても良いが、第5図のように加熱して接着剤50を軟かくしておき、10～100 μ m程度の金属片49を接着層50に入れ、有機物44を切断することで複合体を切断用台43からはがす方法がより好ましい。この時、有機物44としてポリウレタンやシリコンゴム等の軟かい材料を用いれば、

(11)

なお、上述の説明では、圧電材料を切断する方向は互いに直交する方向であつたが、これに限定されるものでないことは勿論である。

図面の簡単な説明

第1図は従来の複合材料の一例を示す図、第2A図～第2C図は本発明の一実施例を示す図、第3図は本発明の他の実施例を説明するための図、第4A図～第4F図は本発明の他の実施例を示す図、第5図は本発明の別の実施例を示す図、第6A図及び第6B図は本発明のさらに別の実施例を示す図である。

代理人 弁理士 海田利幸

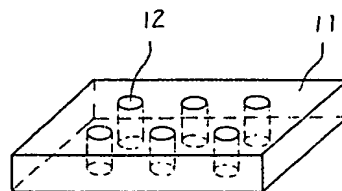


金属片49にて有機物の切断は容易である。第6図は本発明のさらに別の実施例を示す図である。本実施例は切断のピッチが100 μ m程度の細かい切断をする場合でも圧電材料がはがれることなく、さらに高密度の複合材料を製造する場合に特に有効である。第6A図に示すように圧電材料61を切断用台63に接着剤62で貼り付け図示のx方向に切断し、第1の有機物64を充填硬化させる。この有機物64としては、上述の方法で要求される性質の他に、カッターの目づまりを起こさないものが望ましい。次に第6B図のように図示のy方向に切断し、第2の有機物65で充填硬化させる。第1の有機物64と第2の有機物は同じものでよいし、または違つていても良い。これ以後、複合材料を台63からバクリする方法は上述の方法のいずれを用いてもよい。

以上のように、使用する材料の熱的性質、接着強度、化学的性質を利用することにより加工困難である複合材料を簡単に作製することが可能となり、その効果は大きい。

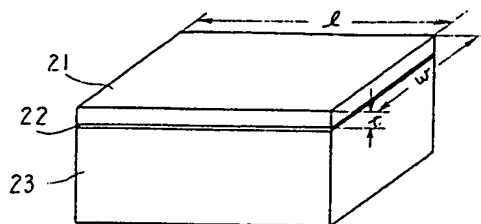
(12)

第 1 図

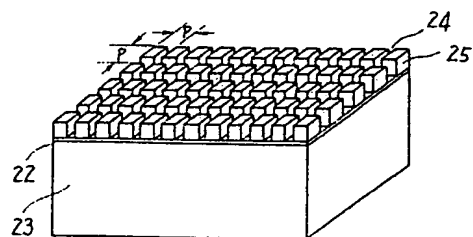


(13)

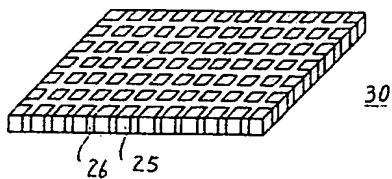
第 2 A 图



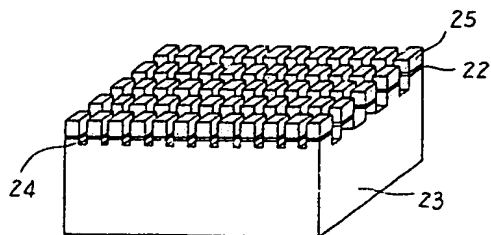
第 2 B 图



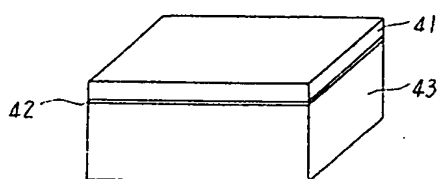
第 2 C 图



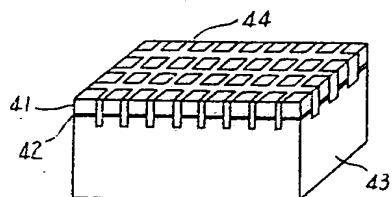
第 3 图



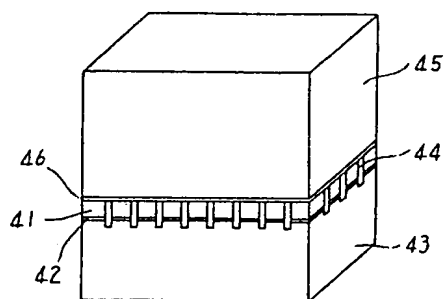
第 4 A 図



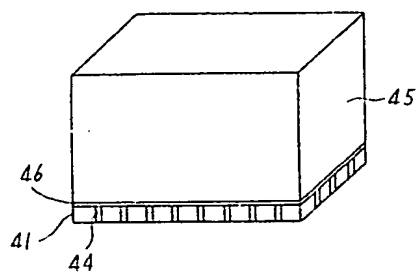
第 4 B 図



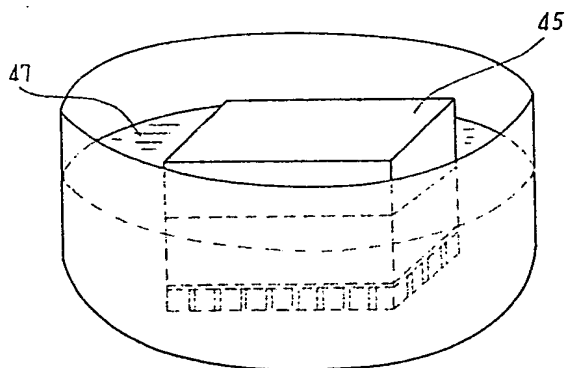
第 4 C 図



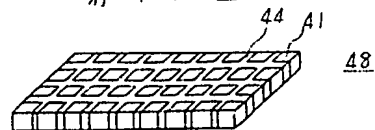
第 4 D 図



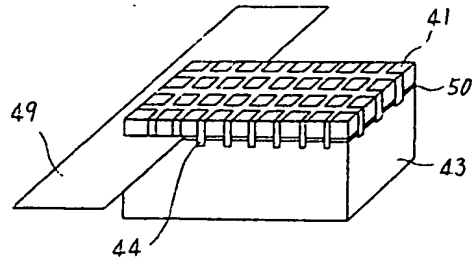
第 4 E 図



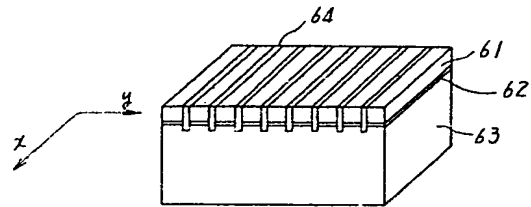
第 4 F 図



第 5 図



第 6 A 図



第 6 B 図

